

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-315861

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl. C04B 35/49
H01G 4/12

(21)Application number : 08-136549

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.05.1996

(72)Inventor : HAMAYA TETSUZO

(54) DIELECTRIC CERAMICS COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric ceramics compsn. capable of ensuring stable characteristics even when a base metal such as Ni is used as an internal electrode.

SOLUTION: A basic compsn. represented by the formula $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (where $0.01 \leq x \leq 0.10$, $0.125 \leq y \leq 0.200$ and $1.00 \leq m \leq 1.03$) is prepd., 0.1-1.00mol% Nd_2O_3 and 0.01-0.50mol% MgO are added to 100mol% of the basic compsn., and 0.2-3.0wt.% glass consisting of 30-80mol% SiO_2 and 20-70mol% Li_2O and 0.1-0.3wt.% MnO_2 is further added to 100wt.% of the basic compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a multiple oxide $(Ba_{1-x}Ca_x)mO(Ti_{1-y}Zr_y)_3$ -- [-- however Inside of a formula It is expressed with $0.01 \leq x \leq 0.10$, $0.125 \leq y \leq 0.200$, and $1.00 \leq m \leq 1.03$, and receives to 100 mol% of the above-mentioned multiple oxides. Nd_2O_3 0.1-1.00-mol % and MgO -- 0.01-0.50-mol %, while adding As opposed to 100 % of the weight of fundamental components which added Nd_2O_3 and MgO to the above-mentioned multiple oxide SiO_2 , the glass component (however, the sum of SiO_2 :30-80-mol % and Li_2O :70-20-mol % and SiO_2 , and Li_2O -- 100-mol %) containing Li_2O -- 0.2 - 3.0 % of the weight, and MnO_2 Dielectric porcelain constituent characterized by adding 0.1 to 0.3% of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the dielectric porcelain constituent suitable for the laminating ceramic capacitor which can use a base-metal ingredient, for example, nickel etc., for an internal electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] A laminating ceramic capacitor prints an internal electrode to the green sheet of the dielectric materials which consist of a predetermined dielectric porcelain constituent, carries out the laminating of the green sheet of two or more sheets to it, and baking processing of a green sheet and the internal electrode is carried out in one, and it is formed.

[0003] However, it is BaTiO₃ conventionally. In the dielectric materials used as a principal component, since burning temperature was processed at the elevated temperature which is 1200-1500 degrees C, noble metals, for example, Pt and Pd, and the alloy of **** were chiefly used as an ingredient of an internal electrode.

[0004] And in such a laminating ceramic capacitor, in order to attain high capacity-ization, when the number of laminatings was made to increase, the number of laminatings of an internal electrode also increased and there was a problem that cost became remarkably high.

[0005] Then, to use nickel which is a comparatively cheap base-metal ingredient for an internal electrode is tried.

[0006] However, in order that nickel might tend to have oxidized, when considering as the internal electrode of nickel which is a base-metal ingredient, and it had to calcinate by the reducing atmosphere and calcinated by the reducing atmosphere conversely, in the usual dielectric materials, it was returned and there was a trouble that an insulating property will deteriorate.

[0007] For this reason, the nonreducible dielectric porcelain constituent is proposed variously. For example, JP,57-42588,B etc. is mentioned.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For example, in JP,57-42588,B, it is $[(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_mTiO_2$. The presentation to say is proposed. When the burning temperature of what can suppress the reduction reaction of the dielectric materials generated at the time of baking exceeded 1300 degrees C and nickel was used for the internal electrode of a laminating ceramic capacitor, the electrode formation by which nickel particle showed the agglutination reaction and was stabilized was difficult for the dielectric materials which consist of such a dielectric porcelain constituent.

[0009] Moreover, nickel particle showed the diffusion reaction to dielectric porcelain, and the trouble of degrading an insulation resistance property was in coincidence.

[0010] That is, as a dielectric porcelain constituent, even if calcinated by the reducing atmosphere, the reduction reaction of porcelain could be controlled, burning temperature is the ingredient which can comparatively be calcinated at low temperature (for example, 1250 degrees C or less), and, moreover, desire of what has a porcelain consistency high enough after baking processing was carried out.

[0011] This invention is thought out in view of an above-mentioned technical problem, and it is reducing atmosphere, and moreover, the purpose can be calcinated below 1250 degrees C, and offers the dielectric porcelain constituent excellent also in fundamental properties, such as a porcelain consistency, a dielectric constant, dielectric loss, and an insulation resistance value.

[0012] In addition, as a burning temperature, 8000 or more, 3.0% or less of dielectric loss, and an insulation resistance value of 1×10^{11} ohms or more are desired as 5.7 g/cm³ and a dielectric constant as 1250 degrees C or less and a

porcelain consistency.

[0013]

[The concrete means for solving a technical problem] a multiple oxide $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{mO}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_3$ -- [-- however Inside of a formula It is expressed with $0.01 \leq x \leq 0.10$, $0.125 \leq y \leq 0.200$, and $1.00 \leq m \leq 1.03$, and receives to 100 mol% of the above-mentioned multiple oxides. Nd_2O_3 0.1-1.00-mol % and MgO -- 0.01-0.50-mol %, while adding As opposed to 100 % of the weight of fundamental components which added Nd_2O_3 and MgO to said multiple oxide SiO_2 , the glass component (however, the sum of SiO_2 :30-80-mol % and Li_2O :20-70-mol % and SiO_2 , and Li_2O -- 100-mol %) containing Li_2O -- 0.2 - 3.0 % of the weight, and MnO_2 It is the dielectric porcelain constituent characterized by adding 0.1 to 0.3% of the weight.

[0014]

[Function] The laminating ceramic capacitor which nickel particle did not show an agglutination reaction since baking processing was comparatively carried out at low temperature even if it used base metal, for example, nickel, for the internal electrode of a laminating ceramic capacitor, and nickel particle did not show a diffusion reaction to dielectric porcelain, and was excellent also in fundamental properties, such as a dielectric constant, dielectric loss, and an insulation resistance value, with such a dielectric porcelain constituent can be created.

[0015] In said multiple oxide, although x expresses calcium atomic number in a basic empirical formula, this calcium acts as an element which raises an insulation resistance value while acting as DEPPURESSA which mainly carries out flattening of the temperature characteristic.

[0016] When x becomes less than 0.01, an insulation resistance value will be less than 1.0×10^{11} ohms, and if x exceeds 0.10, a dielectric constant cannot be less than 8000, and it can be satisfied with neither of the cases of the basic property as a laminating ceramic capacitor. Therefore, the value of x has the desirable range of $0.01 \leq x \leq 0.10$.

[0017] In said multiple oxide, although y expresses Zr atomic number in a basic empirical formula, this Zr acts as a shifter which mainly moves the Curie point to a low temperature side.

[0018] If dielectric loss will exceed 3.0% if y becomes less than 0.125, the thickness of a dielectric layer becomes thick and y exceeds 0.200, a dielectric constant cannot be less than 8000 and it can be satisfied with neither of the cases of the basic property as a laminating ceramic capacitor. Therefore, the value of y has the desirable range of $0.125 \leq y \leq 0.200$.

[0019] When an insulation resistance value will be set to less than 1×10^{11} ohms in said multiple oxide if m becomes less than 1.00, and m exceeds 1.03, porcelain consistencies are 5.7 g/cm^3 . It will become the following, a degree of sintering will fall, and the diffusion reaction of nickel etc. will occur.

[0020] Therefore, the value of m has the desirable 1.00-1.03-mol range of %.

[0021] It is Nd_2O_3 to such 100 mol % of multiple oxides. Although 0.1-1.00-mol % is added, Nd serves to make act as a shifter which moves the Curie point to a low temperature side, and to raise a dielectric constant.

[0022] Nd_2O_3 Less than [0.1 mol %], 3.0% of dielectric loss will be exceeded and a dielectric constant will also fall. Moreover, when 1.00-mol % is exceeded, porcelain consistencies are 5.7 g/cm^3 . It will become the following, a degree of sintering will fall, and the diffusion reaction of nickel etc. will occur. Therefore, Nd_2O_3 The 0.1-1.00-mol range of % of an addition is desirable.

[0023] the same -- 100 mol % of multiple oxides -- receiving -- MgO -- 0.01-0.50-mol % -- although it has added, Mg acts as an element which raises an insulation resistance value.

[0024] If an insulation resistance value is set to less than 1×10^{11} ohms and MgO exceeds 0.50-mol % less than [0.01 mol %], a dielectric constant will fall.

[0025] Therefore, the addition of MgO has the desirable 0.01-0.50-mol range of %.

[0026] Thus, the glass component which becomes a multiple oxide from SiO_2 and Li_2O to fundamental component 100wt% which added Nd_2O_3 and MgO is added 0.2 to 3.0% of the weight. When a glass component exceeds less than 0.2 % of the weight and 3.0 % of the weight, porcelain consistencies are 5.7 g/cm^3 . It will become the following and a degree of sintering will fall.

[0027] This glass component is SiO_2 . Although 30-80-mol % and Li_2O is made into 20-70-mol %, if it separates from this range, an electrical property and a degree of sintering will deteriorate.

[0028] Furthermore, it is MnO_2 to fundamental component 100wt% which added Nd_2O_3 and MgO to the multiple oxide. It has added 0.1 to 0.3% of the weight. For Mn, there is an operation which raises a degree of sintering and an insulation resistance value, and porcelain consistencies are 5.7 g/cm^3 at less than 0.1 % of the weight. It becomes the following and a degree of sintering falls, and if 0.3 % of the weight is exceeded, a dielectric constant will fall.

[0029]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the dielectric porcelain constituent of this invention is explained to a detail.

[0030] The laminating ceramic capacitor about this invention consists of a body of porcelain in which the dielectric

layer and internal electrode which consist of a dielectric ceramic come to carry out a laminating by turns, and a 1st and 2nd terminal electrode formed in the end face which the body of porcelain counters.

[0031] The internal electrode which adjoins, for example draws an internal electrode by turns to said end face which counters, it connects with the 1st terminal electrode or the 2nd terminal electrode, and it is constituted.

[0032] In addition, dielectrics are the dielectric materials controlled to become an above-mentioned presentation, and an internal electrode consists of an ingredient which used as the principal component nickel which is base metal.

[0033] Such a laminating ceramic capacitor grinds by carrying out temporary quenching of the raw material oxide which carried out weighing capacity for example, by the predetermined ratio, adds an organic vehicle, performs homogeneity mixing, and performs tape molding with a doctor blade method. Then, it judges in predetermined magnitude and let a tape be a green sheet. In addition, such a green sheet serves as sufficient magnitude which can extract two or more components.

[0034] next, the conductor which serves as an internal electrode on a green sheet by screen-stencil in the conductive paste which carried out homogeneity mixing of nickel powder and the organic vehicle -- the film is formed.

[0035] thus, the conductor used as an internal electrode -- in consideration of the derivation direction of an internal electrode, the laminating of the green sheet with which the film was formed is carried out, and it sticks by pressure and unifies.

[0036] And baking processing of the non-calcinated body of porcelain which cut the green sheet layered product and was cut separately is carried out below 900-1250 degrees C according to a reducing atmosphere.

[0037] When base-metal ingredients, such as nickel, are used for an internal electrode, while especially burning temperature can suppress the agglutination reaction of nickel particle below 1250 degrees C, being able to suppress effectively that can make a porcelain consistency good and nickel particle moreover diffuses it on porcelain and being able to form nickel internal electrode stably, it can be satisfied with an above-mentioned laminating ceramic capacitor of the electric property of a laminating ceramic capacitor.

[0038]

[Example] As a start ingredient, they are BaCo_3 , CaCO_3 , TiO_2 , and ZrO_2 . Weighing capacity was carried out so that it might become the value which shows reagent chemicals in Table 1, the wet process was carried out with the ball mill, after desiccation, temporary quenching treatment was carried out for 2 hours, coarse grinding was further carried out by 1200 degrees C in the atmospheric-air ambient atmosphere, and it considered as the multiple oxide.

[0039] Next, weighing capacity of SiO_2 in the value which shows a glass component in Table 2, and the Li_2O was carried out, melting was carried out at 1300 degrees C mixed for 2 hours, and it considered as the sink glass caret at cold water. IPA (isopropyl alcohol) was added to this caret, wet blending was carried out with the ball mill, and what was dried was used as the glass component.

[0040] Then, as shown in Table 3, weighing capacity of a fundamental component, an addition component, and the glass component was carried out, and wet blending was carried out with the ball mill, and the organic vehicle was added, and after desiccation, it corned and considered as granulation powder.

[0041] In addition, Nd_2O_3 which is an addition component It reaches, MgO adds only predetermined mol% to 100 mol % of multiple oxides, and it is Nd_2O_3 to a multiple oxide in this way. And amount [of Sadashige Tokoro] % (it is usually called the weight section) addition of MnO_2 which comes out by the glass component and ***** is done by adding after mixing to 100 % of the weight of fundamental components which added MgO .

[0042] In addition, the example of preparation of Table 1 - 3 is the case of the sample number 4 of Table 4, except sample-number 4, it can be adjusted like the example of preparation of Table 1 - 3, and each can attain it.

[0043] This granulation powder is put into metal mold, and it is 1 ton/cm². By the pressure, it pressed so that it might become diameter the thickness of about 2mm of 10mm, and the disc-like molding object was formed. Debinder processing of this molding object was carried out at 300 degrees C among atmospheric air, and it calcinated at 1150-1250 degrees C among the ambient atmosphere of 3×10^{-8} to 3×10^{-3} Pa, and heat-treated at 900-1100 degrees C by nitrogen-gas-atmosphere mind after that.

[0044] In this way, the copper paste was applied to both the principal planes of the obtained porcelain, and it was able to be burned at 850 degrees C according to the reducing atmosphere.

[0045] The laminating ceramic capacitor which carried out the laminating of about 50 layers to the internal electrode through nickel at coincidence according to the above-mentioned manufacture approach based on the above-mentioned constituent by the thickness of 6 micrometers of F property, flat-surface configuration 3.6mmx1.6mm, and a dielectric layer (with raw sheet) was created.

[0046] It measured using a dielectric constant epsilon, a porcelain consistency and dielectric loss tan delta, and an above-mentioned veneer-like capacitor as a property, and the signal of the frequency of 1kHz and measurement

electrical-potential-difference 1.0Vrms was inputted with the base temperature of 25 degrees C, and it measured using the digital LCR meter (4274made from YHP A), and computed in consideration of the sample dimension. In addition, the insulation resistance value was impressed for 1 minute with the direct current voltage of 250V, and was made into the value.

[0047] As evaluation, in order to create the small capacitor of a high dielectric constant, a dielectric constant epsilon is an important property and carried out fitness of the thing exceeding 8000. A porcelain consistency is 5.7 g/cm³ because of diffusion of the base-metal particle of an internal electrode, and maintenance of mechanical reinforcement. The above was made good.

[0048] Dielectric loss tan delta was an important property, in order to realize thin film-ization for a dielectric green sheet and to create the small capacitor of a high dielectric constant, made 3.0% or less good, and presupposed that 1.0x10¹¹ohms or more of insulation resistance are good.

[0049] In addition, a presentation and its result are shown in Table 4 and Table 5.

[0050]

[Table 1]

試薬名	重量%
BaCO ₃	67.639wt%
CaCO ₃	1.806wt%
TiO ₂	24.019wt%
ZrO ₂	6.539wt%

[0051]

[Table 2]

試薬名	重量%
SiO ₂	76.487wt%
Li ₂ CO ₃	23.513wt%

[0052]

[Table 3]

試薬名・化合物名		重量%
複合酸化物 (Ba _{1-x} Ca _x) ₂ (Ti _{1-y} Zr _y)O ₃		100wt%
ガラス成分 SiO ₂ Li ₂ O		1.00wt%
添加成分	Nd ₂ O ₃	0.595wt%
	MgO	0.014wt%
	MnO ₂	0.200wt%

[0053]

[Table 4]

試料 番号	複合酸化物 (BCTZ)			Nd ₂ O ₃ mol%	MgO mol%	MnO ₂ wt%	ガラス成分			焼成 温度 ℃	磁器 密度 g/cm ³	誘電率 ε	誘電 損失 %	絶縁抵抗 Ω	評 価
	x	y	m				添加量 wt%	SiO ₂ mol%	Li ₂ O mol%						
# 1	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	0	—	—	1300	<5.75	—	—	—	×
2	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	0.2	80	20	1250	5.71	8800	0.6	2.0×10 ¹¹	○
3	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	0.5	80	20	1250	5.82	10200	0.5	3.2×10 ¹¹	○
4	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.88	10800	0.6	3.1×10 ¹¹	○
5	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.5	80	20	1200	5.91	8700	0.9	1.8×10 ¹¹	○
6	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	3.0	80	20	1150	5.87	8200	1.2	1.2×10 ¹¹	○
# 7	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	5.0	80	20	1300	<5.75	—	—	—	×
# 8	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	20	80	1250	5.88	4700	0.3	3.2×10 ¹¹	×
9	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	30	70	1250	5.91	9200	0.5	4.1×10 ¹¹	○
10	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	50	50	1250	5.84	11100	0.8	3.0×10 ¹¹	○
# 11	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	10	1300	<5.75	—	—	—	×
# 12	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0	1.0	80	20	1300	<5.75	—	—	—	×
13	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.1	1.0	80	20	1250	5.75	11700	1.2	4.2×10 ¹¹	○
14	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.3	1.0	80	20	1200	5.90	9500	0.7	2.7×10 ¹¹	○
# 15	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.4	1.0	80	20	1200	5.87	4800	0.5	2.5×10 ¹¹	×
# 16	0.05	0.15	1.02	0.5	0	0.2	1.0	80	20	1250	5.79	11500	0.7	8.3×10 ¹⁰	×
17	0.05	0.15	1.02	0.5	0.01	0.2	1.0	80	20	1250	5.85	11200	0.8	1.3×10 ¹¹	○
18	0.05	0.15	1.02	0.5	0.5	0.2	1.0	80	20	1250	5.83	9800	0.6	8.7×10 ¹¹	○
# 19	0.05	0.15	1.02	0.5	1.0	0.2	1.0	80	20	1250	5.87	6800	0.5	1.2×10 ¹²	×
# 20	0.05	0.15	1.02	0.05	0.1	0.2	1.0	80	20	1300	5.81	5800	3.5	1.5×10 ¹¹	×

* 印は本発明の範囲外である。

[0054]
[Table 5]

試料 番号	複合酸化物 (BCTZ)			Nd ₂ O ₃ mol%	HgO mol%	MnO ₂ wt%	ガラス成分			焼成 温度 ℃	磁器 密度 g/cm ³	誘電率 ε	誘電 損失 %	絶縁抵抗 Ω	評 価
	x	y	m				添加量 wt%	SiO ₂ mol%	Li ₂ O mol%						
21	0.05	0.15	1.02	0.1	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.83	8300	2.8	2.1×10 ¹¹	○
22	0.05	0.15	1.02	0.2	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.85	9800	1.7	2.5×10 ¹¹	○
23	0.05	0.15	1.02	0.7	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.84	11500	0.8	3.0×10 ¹¹	○
24	0.05	0.15	1.02	1.0	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.87	10800	0.5	1.0×10 ¹¹	○
* 25	0.05	0.15	1.02	2.0	0.1	0.2	1.0	80	20	1150	<5.75	—	—	—	×
* 26	0.05	0.15	0.99	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.73	10300	3.4	<1.0×10 ¹⁰	×
27	0.05	0.15	1.00	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.75	10700	1.8	1.4×10 ¹¹	○
28	0.05	0.15	1.01	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.80	10800	1.2	2.4×10 ¹¹	○
29	0.05	0.15	1.03	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.73	10800	0.7	3.2×10 ¹¹	○
* 30	0.05	0.15	1.04	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1300	<5.75	—	—	—	×
* 31	0.05	0.10	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.87	6000	3.8	3.0×10 ¹¹	×
32	0.05	0.125	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.83	8200	1.2	3.2×10 ¹¹	○
33	0.05	0.175	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.88	10800	0.7	2.8×10 ¹¹	○
34	0.05	0.20	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.87	9300	0.5	3.2×10 ¹¹	○
* 35	0.05	0.225	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.85	7600	0.3	2.9×10 ¹¹	×
* 36	0	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.85	12700	3.7	<1.0×10 ⁹	×
37	0.01	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.83	12600	2.8	1.0×10 ¹¹	○
38	0.03	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.82	12000	1.2	2.6×10 ¹¹	○
39	0.10	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1300	5.79	8700	0.9	4.7×10 ¹¹	○
* 40	0.12	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1300	5.77	6800	0.8	5.5×10 ¹¹	×

* 印は本発明の範囲外である。

[0055] By sample numbers 36-40, he can understand an operation of the range by x values of a multiple oxide.

[0056] As shown in a sample number 36, when x is "0", dielectric loss tan delta becomes 3.7%, and the insulation resistance value IR is 1x10⁹ further. It will become the following. Moreover, if the value of x exceeds 0.1 like a sample number 40, a dielectric constant epsilon will be much less than 6800 and 8000.

[0057] the value of this to x -- 0.01<=x<=0.10 -- being desirable . About other samples, x= 0.05 which is the central value is used.

[0058] By sample numbers 31-35, he can understand an operation of the range by y value.

[0059] As shown in a sample number 31, when the value of y is 0.01, dielectric loss tan delta becomes 3.8%, and a dielectric constant epsilon is obtained by coincidence about 6000. Moreover, like a sample number 35, when the value of y is 0.225, a dielectric constant epsilon will be less than 7600 and 8000.

[0060] The value of this to y has the desirable range of $0.125 \leq y \leq 0.200$. About other samples, $y = 0.15$ which is the central value is used.

[0061] By sample numbers 26-30, he can understand an operation of the range by the value of m of a fundamental component.

[0062] As shown in a sample number 26, when the value of m is 0.99, dielectric loss $\tan \delta$ becomes 3.5%, and the insulation resistance value IR is 1×10^9 to coincidence. It will be set to ω . Moreover, like a sample number 30, when m is 1.04, even if it calcinates by 1300 fundamentally, a porcelain consistency cannot acquire sufficient value (5.7 g/cm³), and cannot change with the object of evaluation of other properties.

[0063] The value of this to m has the desirable range of $1.00 \leq m \leq 1.03$. About other samples, $m = 1.02$ which is the central value is used.

[0064] Next, addition component Nd_2O_3 About the mole fraction to a multiple oxide, he can understand the operation by sample numbers 20-25.

[0065] It is Nd_2O_3 at a sample number 20. An addition will become [dielectric loss $\tan \delta$] as large as 3.5% at 0.05-mol %, and a dielectric constant ϵ will be set to 5800 at coincidence. Moreover, it is Nd_2O_3 at a sample number 25. An addition cannot acquire value (5.7 g/cm³) with a sufficient porcelain consistency at 2.0-mol %.

[0066] In addition, it is Nd_2O_3 at a sample number 21. At 0.1-mol %, an improvement of dielectric loss $\tan \delta$ and a dielectric constant ϵ is found, and an addition can call it the dielectric porcelain constituent in which the stable property is shown. Moreover, it is Nd_2O_3 at a sample number 24. For an addition, at 1.0-mol %, porcelain consistencies are 5.87 g/cm³. It can be said to be the dielectric porcelain constituent in which it becomes and the stable property is shown.

[0067] This to Nd_2O_3 As for an addition, it is desirable to add in [0.1-1.0 mol] % to basic presentation % of 100 mols.

[0068] About the mole fraction to the multiple oxide of the addition component MgO , he can understand the operation by sample numbers 16-19.

[0069] A MgO addition will be [the insulation resistance value IR] less than 1011 ohms in 0 with a sample number 16, and a dielectric constant ϵ will be set to 6800 by the MgO addition at 1.0-mol % by the sample number 19.

[0070] In addition, by sample numbers 17 and 18, at 0.1-0.05-mol %, an improvement of the insulation resistance value IR and a dielectric constant ϵ is found, and a MgO addition can call it the dielectric porcelain constituent in which the stable property is shown.

[0071] Next, SiO_2 which constitutes a glass component About mol% of Li_2O , he can understand the operation by sample numbers 4, 8-11. In addition, a glass component is added to 100 % of the weight of fundamental components which added the above-mentioned addition component to a multiple oxide.

[0072] It is SiO_2 at a sample number 8. At 20-mol % (20-80-mol % of $Li(s)$), a dielectric constant ϵ is much less than 4700 and 8000, and it is SiO_2 at a sample number 11. At 90-mol % (20-30-mol % of $Li(s)$), a porcelain consistency cannot acquire sufficient value (5.7 g/cm³).

[0073] Therefore, a glass component is sample numbers 4, 9, and 10 to SiO_2 . It is important to consider as 30-80-mol % and Li_2O 20-70-mol %.

[0074] In addition, as a component of glass, it is SiO_2 about other samples. 80-mol % and Li_2O The sample made into 20-mol % is used.

[0075] Next, by sample numbers 1-7, the above-mentioned glass component added to a fundamental component is an understanding, and can understand the operation.

[0076] When value (5.7 g/cm³) with a porcelain consistency sufficient with burning temperature 1300 cannot be acquired, in addition it is not set as the object of evaluation of a property, when having not added at all to a glass component by the sample number 1, but a glass component is added 5.0% of the weight to a fundamental component by the sample number 7, value (5.7 g/cm³) with a porcelain consistency sufficient with burning temperature 1300 cannot be acquired. In addition, like sample numbers 2-6, when the addition controls with 0.2 - 3.0 % of the weight, an improvement of a porcelain consistency can be aimed at and other properties are also stabilized.

[0077] To the last, it is the addition component MnO_2 . About weight %, he can understand the operation by sample numbers 12-15.

[0078] It is MnO_2 at a sample number 12. An addition cannot acquire value (5.7 g/cm³) with a porcelain consistency sufficient with burning temperature 1300 in 0. Moreover, if it adds 0.4% of the weight by the sample number 15, a dielectric constant ϵ will be much less than 4800 and 8000.

[0079] As mentioned above, when using base-metal ingredients, such as nickel, for an internal electrode from the example of **, it is, In order to be able to calcinate below 1250 degrees C in order to suppress the agglutination reaction

of the metal particles of a base-metal ingredient, and to prevent the diffusion reaction to the porcelain of metal particles moreover It is a porcelain consistency 5.7 g/cm³ Become, and moreover, in order to consider as the dielectric porcelain constituent which was excellent in a dielectric constant epsilon, dielectric loss tan delta, and the insulation resistance value IR As mentioned above, it is MnO₂ to mol% of SiO₂ of mol% of x of a fundamental component, y, m and Nd₂O₃, and MgO, and a glass component, and Li₂O, weight [of the glass component] %, and a pan. Weight % will be controlled strictly and it will be attained.

[0080]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since according to the dielectric porcelain constituent of this invention the small porcelain of a high dielectric constant, the high insulation resistance value IR, and dielectric loss tan delta is obtained even if it calcinates at 1150-1250 degrees C according to the reducing atmosphere of 3×10^{-8} to 3×10^{-3} Pa oxygen tension, base-metal ingredients, such as nickel, can be used for the interior, and the laminating ceramic capacitor of low cost will be attained by this.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-315861

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

C04B 35/49

H01G 4/12

(21)Application number : 08-136549

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.05.1996

(72)Inventor : HAMAYA TETSUZO

(54) DIELECTRIC CERAMICS COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric ceramics compsn. capable of ensuring stable characteristics even when a base metal such as Ni is used as an internal electrode.

SOLUTION: A basic compsn. represented by the formula $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (where $0.01 \leq x \leq 0.10$, $0.125 \leq y \leq 0.200$ and $1.00 \leq m \leq 1.03$) is prepd., 0.1–1.00mol% Nd_2O_3 and 0.01–0.50mol% MgO are added to 100mol% of the basic compsn., and 0.2–3.0wt.% glass consisting of 30–80mol% SiO_2 and 20–70mol% Li_2O and 0.1–0.3wt.% MnO_2 is further added to 100wt.% of the basic compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-315861

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49			C 0 4 B 35/49	Z
H 0 1 G 4/12	3 5 8		H 0 1 G 4/12	3 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-136549

(22)出願日 平成8年(1996)5月30日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 浜谷 徹三

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物

(57)【要約】

【課題】 Niなどの卑金属材料を内部電極しても、安定な特性を導出できる誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 基本成分が $(Ba_{1-x}Ca_x)_m(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ [但し、式中 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.125 \leq y \leq 0.200$ 、 $1.01 \leq m \leq 1.03$] で表され、上記基本成分100モル%に対して、 Nd_2O_3 を0.1~1.00モル%、 MgO を0.01~0.50モル%添加するとともに、前記基本成分100重量%に足して SiO_2 、 Li_2O を含むガラス成分 (但し SiO_2 : 30~80モル%、 Li_2O : 20~70モル%、 SiO_2 と Li_2O の和が100モル%) を0.2~3.0重量%及び MnO_2 を0.1~0.3重量%添加したことを特徴とする誘電体磁器組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】複合酸化物 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ [但し、式中 $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.125 \leq y \leq 0.200$ 、 $1.00 \leq m \leq 1.03$] で表され、上記複合酸化物100モル%に対して、 Nd_2O_3 を0.1~1.00モル%、 MgO を0.01~0.50モル%添加するとともに、上記複合酸化物に Nd_2O_3 、 MgO を添加した基本成分100重量%に対して SiO_2 、 Li_2O を含むガラス成分 (但し SiO_2 : 30~80モル%、 Li_2O : 70~20モル%、 SiO_2 と Li_2O の和が100モル%) を0.2~3.0重量%及び MnO_2 を0.1~0.3重量%添加したことを特徴とする誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、内部電極に卑金属材料、例えばNiなどを用いることができる積層磁器コンデンサに適した誘電体磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】積層磁器コンデンサは、所定誘電体磁器組成物からなる誘電体材料のグリーンシートに、内部電極を印刷し、複数枚のグリーンシートを積層し、グリーンシートと内部電極とが一体的に焼成処理されて形成されている。

【0003】しかし、従来 BaTiO_3 を主成分とする誘電体材料では、焼成温度が1200~1500℃の高温で処理されることから、内部電極の材料として専ら貴金属、例えばPt、Pd及びその合金が使用されていた。

【0004】しかも、このような積層磁器コンデンサにおいて、高容量化を図るために積層数を増加させると、内部電極の積層数も増加し、コストが著しく高くなるという問題があった。

【0005】そこで、内部電極に比較的安価な、卑金属材料であるNi等を使用することが試みられている。

【0006】しかし、卑金属材料であるNiの内部電極とする場合には、Niが酸化され易いため還元性雰囲気中で焼成しなければならず、逆に還元性雰囲気中で焼成すると通常の誘電体材料では還元され、絶縁特性が劣化してしまうという問題点があった。

【0007】このため、非還元性誘電体磁器組成物が種々提案されている。例えば、特公昭57-42588号などが挙げられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】例えば、特公昭57-42588号には、 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y)\text{O}_m\text{TiO}_2$ という組成が提案されている。このような誘電体磁器組成物からなる誘電体材料は、焼成時に発生する誘電体材料の還元反応を抑えることができるものの、

焼成温度が1300℃を越えてしまい、積層磁器コンデンサの内部電極にNiを用いた場合、Ni粒子が凝集反応を示し、安定した電極形成が困難であった。

【0009】また、同時に、Ni粒子が誘電体磁器に拡散反応を示し、絶縁抵抗特性を劣化させるという問題点があった。

【0010】即ち、誘電体磁器組成物としては、還元性雰囲気中で焼成しても磁器の還元反応を抑制でき、焼成温度が比較的低温 (例えば1250℃以下) で焼成可能な材料で、しかも、焼成処理後の磁器密度が十分に高いものが希求されていた。

【0011】本発明は上述の課題に鑑みて案出されたものであり、その目的は、還元雰囲気中で、しかも1250℃以下で焼成可能で、磁器密度、誘電率、誘電損失、絶縁抵抗値等の基本的な特性にも優れた誘電体磁器組成物を提供するものである。

【0012】尚、焼成温度としては1250℃以下、磁器密度としては 5.7 g/cm^3 、誘電率としては8000以上、誘電損失3.0%以下、絶縁抵抗値 $1 \times 10^{11}\Omega$ 以上が望まれる。

【0013】

【課題を解決するための具体的な手段】複合酸化物 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ [但し、式中 $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.125 \leq y \leq 0.200$ 、 $1.00 \leq m \leq 1.03$] で表され、上記複合酸化物100モル%に対して、 Nd_2O_3 を0.1~1.00モル%、 MgO を0.01~0.50モル%添加するとともに、前記複合酸化物に Nd_2O_3 、 MgO を添加した基本成分100重量%に対して SiO_2 、 Li_2O を含むガラス成分 (但し SiO_2 : 30~80モル%、 Li_2O : 20~70モル%、 SiO_2 と Li_2O の和が100モル%) を0.2~3.0重量%及び MnO_2 を0.1~0.3重量%添加したことを特徴とする誘電体磁器組成物である。

【0014】

【作用】このような誘電体磁器組成物によって、積層磁器コンデンサの内部電極に卑金属、例えばNiを用いても、比較的低温で焼成処理されることからNi粒子が凝集反応を示したり、また、Ni粒子が誘電体磁器に拡散反応を示したりすることがなく、誘電率、誘電損失、絶縁抵抗値等の基本的な特性にも優れた積層磁器コンデンサを作成することができる。

【0015】前記複合酸化物において、xは基本組成式中にCa原子数を表すが、このCaは、主に温度特性を平坦化するデップレッサーとして作用するとともに、絶縁抵抗値を上げる元素として作用するものである。

【0016】xが0.01未満となると絶縁抵抗値が $1.0 \times 10^{11}\Omega$ を下回ることになり、また、xが0.10を越えると、誘電率が8000を下回り、いずれの場合でも積層磁器コンデンサとしての基本特性を満足す

ることができない。従って、 x の値は、 $0.01 \leq x \leq 0.10$ の範囲が望ましい。

【0017】前記複合酸化物において、 y は基本組成式中に Zr 原子数を表すが、この Zr は、主にキュリー点を低温側に移動させるシフターとして作用するものである。

【0018】 y が0.125未満となると誘電損失が3.0%を越えてしまい、誘電体層の厚みが厚くなってしまい、また、 y が0.200を越えると、誘電率が8000を下回り、いずれの場合でも積層磁器コンデンサとしての基本特性を満足することができない。従って、 y の値は、 $0.125 \leq x \leq 0.200$ の範囲が望ましい。

【0019】前記複合酸化物において、 m が1.00未満となると絶縁抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega$ 未満となってしまい、また、 m が1.03を越えると、磁器密度が 5.7 g/cm^3 未満となり、焼結性が低下して、 Ni の拡散反応などが発生してしまう。

【0020】従って、 m の値は、1.00～1.03モル%の範囲が好ましい。

【0021】このような複合酸化物100モル%に対して、 Nd_2O_3 を0.1～1.00モル%を添加しているが、 Nd はキュリー点を低温側に移動させるシフターとして作用させ、また、誘電率を向上させる働きをする。

【0022】 Nd_2O_3 が0.1モル%未満では、誘電損失3.0%を越え、誘電率も低下してしまう。また、1.00モル%を越えると、磁器密度が 5.7 g/cm^3 未満となり、焼結性が低下して、 Ni の拡散反応などが発生してしまう。従って、 Nd_2O_3 の添加量は、0.1～1.00モル%の範囲が好ましい。

【0023】同様に複合酸化物100モル%に対して、 MgO を0.01～0.50モル%添加しているが、 Mg は絶縁抵抗値を向上させる元素として作用する。

【0024】 MgO が0.01モル%未満では、絶縁抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega$ 未満となってしまい、また、0.50モル%を越えると、誘電率が低下してしまう。

【0025】従って、 MgO の添加量は、0.01～0.50モル%の範囲が好ましい。

【0026】このように、複合酸化物に Nd_2O_3 、 MgO を添加した基本成分100wt%に対して、 SiO_2 、 Li_2O からなるガラス成分を0.2～3.0重量%添加している。ガラス成分が0.2重量%未満及び3.0重量%を越えると、磁器密度が 5.7 g/cm^3 未満となり、焼結性が低下してしまう。

【0027】このガラス成分は SiO_2 を30～80モル%、 Li_2O を20～70モル%としているが、この範囲から外れると電気特性、焼結性が劣化してしまう。

【0028】さらに、複合酸化物に Nd_2O_3 、 MgO を添加した基本成分100wt%に対して、 MnO_2 を

0.1～0.3重量%添加している。 Mn は焼結性、絶縁抵抗値を向上させる作用があり、0.1重量%未満では磁器密度が 5.7 g/cm^3 未満となり、焼結性が低下してしまい、0.3重量%を越えると誘電率が低下してしまう。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の誘電体磁器組成物を詳細に説明する。

【0030】本発明に関する積層磁器コンデンサは、誘電体セラミックからなる誘電体層及び内部電極とが交互に積層してなる磁器本体と、磁器本体の対向する端面に形成された第1及び第2端子電極とから構成されている。

【0031】内部電極は、例えば隣接する内部電極が交互に前記対向する端面に導出し、第1の端子電極又は第2の端子電極に接続されて構成されている。

【0032】尚、誘電体は、上述の組成となるように制御された誘電体材料であり、内部電極は、卑金属である Ni を主成分とした材料からなる。

【0033】このような積層磁器コンデンサは、例えば所定比率で秤量した原料酸化物を仮焼し、粉碎を行い、有機ビヒクルを添加し、均質混合を行い、ドクターブレード法によって、テープ成型を行う。その後、テープを所定大きさに裁断を行い、グリーンシートとする。尚、このようなグリーンシートは、複数の素子が抽出できる十分な大きさとなっている。

【0034】次に、 Ni 粉末、有機ビヒクルとを均質混合した導電性ペーストをスクリーン印刷で、グリーンシート上に内部電極となる導体膜を形成する。

【0035】このように、内部電極となる導体膜が形成されたグリーンシートを、内部電極の導出方向を考慮して、積層し、圧着して一体化する。

【0036】そして、グリーンシート積層体を切断し、個々に切断した未焼成の磁器本体を還元性雰囲気中で900～1250℃以下で焼成処理する。

【0037】上述の積層磁器コンデンサでは、内部電極に Ni などの卑金属材料を用いた場合、特に焼成温度が1250℃以下では Ni 粒子の凝集反応を抑え、しかも磁器密度を良好にでき、 Ni 粒子が磁器に拡散することを有効に抑え、 Ni 内部電極を安定的に形成することができる。積層磁器コンデンサの電気的な特性を満足することができる。

【0038】

【実施例】出発材料として、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 の特級試薬を表1に示す値になるように秤量し、ボールミルで湿式処理し、乾燥後、大気雰囲気中で1200℃で2時間仮焼処理し、さらに粗粉碎し、複合酸化物とした。

【0039】次に、ガラス成分を表2に示す値にある SiO_2 、 Li_2O を秤量し、2時間混合した、1300

℃で溶融させ、冷水に流しガラスカレットとした。このカレットにIPA（イソプロピルアルコール）を加え、ボールミルで湿式混合し、乾燥されたものをガラス成分とした。

【0040】その後、表3に示すように、基本成分、添加成分、ガラス成分を秤量し、ボールミルで湿式混合して、有機ビヒクルを加え、乾燥後、造粒し、造粒粉とした。

【0041】尚、添加成分であるNd₂O₃及びMgOは、複合酸化物100モル%に対して、所定モル%だけ添加して、このように複合酸化物にNd₂O₃及びMgOを添加した基本成分100重量%に対して、ガラス成分及び添加成分でMnO₂を後添加で所定重量%（通常、重量部という）添加している。

【0042】尚、表1～表3の調合例は、表4の試料番号4の場合であり、試料番号4以外については、いづれも表1～表3の調合例のように調整して達成することができる。

【0043】この造粒粉を金型に入れ、1ton/cm²の圧力で、直径10mm厚み約2mmとなるようにプレスし、円板状の成型体を形成した。この成型体を大気中、300℃で脱バインダー処理して、3×10⁻⁸～3×10⁻³Paの雰囲気中1150～1250℃で焼成し、その後、窒素雰囲気中900～1100℃で熱処理を行った。

【0044】こうして得られた磁器の両主面に銅ペーストを塗布し、還元性雰囲気中で850℃で焼きつけた。

【0045】同時に、上記組成物に基づいて、上述の製造方法に従って、F特性、平面形状3.6mm×1.6mm、誘電体層の厚み6μm（生シートで）、内部電極にNiを介して約50層を積層した積層磁器コンデンサを作成した。

【0046】特性として、誘電率ε、磁器密度及び誘電損失tan δ、上述の単板状コンデンサを用いて測定し、*

*基準温度25℃で周波数1kHz、測定電圧1.0V_{rms}の信号を入力し、デジタルLCRメータ（YHP製4274A）を用いて測定し、試料寸法を考慮して算出した。尚、絶縁抵抗値は、250Vの直流電圧で1分間印加し、その値とした。

【0047】評価として、誘電率εは小型で高誘電率のコンデンサを作成するために重要な特性であり、8000を越えるものを良好とした。磁器密度は内部電極の卑金属粒子の拡散及び機械的な強度の維持のため、5.7g/cm³以上を良好とした。

【0048】誘電損失tan δは、誘電体グリーンシートを薄膜化を実現し、小型で高誘電率のコンデンサを作成するために重要な特性であり、3.0%以下を良好とし、絶縁抵抗は1.0×10¹¹Ω以上を良好とした。

【0049】尚、表4、表5に組成、その結果を示す。

【0050】

【表1】

試薬名	重量%
BaCO ₃	67.639wt%
CaCO ₃	1.806wt%
TiO ₂	24.019wt%
ZrO ₂	6.539wt%

【0051】

【表2】

試薬名	重量%
SiO ₂	76.487wt%
Li ₂ CO ₃	23.513wt%

【0052】

【表3】

試薬名・化合物名		重量%
複合酸化物 (Ba _{1-x} Ca _x) ₂ (Ti _{1-y} Zr _y)O ₆		100wt%
ガラス成分 SiO ₂ Li ₂ O		1.00wt%
添加成分	Nd ₂ O ₃	0.595wt%
	MgO	0.014wt%
	MnO ₂	0.200wt%

【0053】

【表4】

試料 番号	複合酸化物(BCTZ)			BaO, mol%	MgO mol%	MnO, wt%	ガラス成分				焼成 温度 ℃	密度 g/cm ³	閉口率 %	剥離 損失 %	絶縁抵抗 Ω	評価
	x	y	m				添加量 wt%	SiO ₂ mol%	Li ₂ O mol%							
1	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	0	—	—	—	1300	<5.75	—	—	—	×
2	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	0.2	80	20	20	1250	5.71	8800	0.6	2.0×10 ¹¹	○
3	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	0.5	80	20	20	1250	5.82	10200	0.5	3.2×10 ¹¹	○
4	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	20	1200	5.88	10800	0.6	3.1×10 ¹¹	○
5	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.5	80	20	20	1200	5.91	8700	0.9	1.8×10 ¹¹	○
6	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	3.0	80	20	20	1150	5.87	8200	1.2	1.2×10 ¹¹	○
7	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	5.0	80	20	20	1300	<5.75	—	—	—	×
8	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	20	80	20	1250	5.88	4700	0.3	3.2×10 ¹¹	×
9	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	30	70	20	1250	5.91	9200	0.5	4.1×10 ¹¹	○
10	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	50	50	20	1250	5.84	11100	0.8	3.0×10 ¹¹	○
11	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	10	20	1300	<5.75	—	—	—	×
12	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0	1.0	80	20	20	1300	<5.75	—	—	—	×
13	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.1	1.0	80	20	20	1250	5.75	11700	1.2	4.2×10 ¹¹	○
14	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.3	1.0	80	20	20	1200	5.80	8500	0.7	2.7×10 ¹¹	○
15	0.05	0.15	1.02	0.5	0.1	0.4	1.0	80	20	20	1200	5.87	4800	0.5	2.5×10 ¹¹	×
16	0.05	0.15	1.02	0.5	0	0.2	1.0	80	20	20	1250	5.79	11500	0.7	8.3×10 ¹⁰	×
17	0.05	0.15	1.02	0.5	0.01	0.2	1.0	80	20	20	1250	5.85	11200	0.8	1.3×10 ¹¹	○
18	0.05	0.15	1.02	0.5	0.5	0.2	1.0	80	20	20	1250	5.83	9800	0.6	8.7×10 ¹¹	○
19	0.05	0.15	1.02	0.5	1.0	0.2	1.0	80	20	20	1250	5.87	6800	0.5	1.2×10 ¹¹	×
20	0.05	0.15	1.02	0.05	0.1	0.2	1.0	80	20	20	1300	5.81	5800	3.5	1.5×10 ¹¹	×

* 印は本発明の範囲外である。

試料 番号	複合酸化物 (BCT)			Hd ₂ O ₃ wt%	HfO ₂ wt%	NbO ₅ wt%	ガラス成分			焼成 温度 ℃	誘電 密度 g/cm ³	誘電率 ε	誘電 損失 %	絶縁抵抗 Ω	価 番
	x	y	m				添加口 wt%	SiO ₂ wt%	Li ₂ O wt%						
21	0.05	0.15	1.02	0.1	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.83	8300	2.8	2.1×10 ¹¹	○
22	0.05	0.15	1.02	0.2	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.85	9800	1.7	2.5×10 ¹¹	○
23	0.05	0.15	1.02	0.7	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.84	11500	0.8	3.0×10 ¹¹	○
24	0.05	0.15	1.02	1.0	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.87	10800	0.5	1.0×10 ¹¹	○
* 25	0.05	0.15	1.02	2.0	0.1	0.2	1.0	80	20	1150	<5.75	—	—	—	×
* 26	0.05	0.15	0.98	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.73	10300	3.4	<1.0×10 ⁹	×
27	0.05	0.15	1.00	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.75	10700	1.8	1.4×10 ¹¹	○
28	0.05	0.15	1.01	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.80	10800	1.2	2.4×10 ¹¹	○
29	0.05	0.15	1.03	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.73	10800	0.7	3.2×10 ¹¹	○
* 30	0.05	0.15	1.04	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1300	<5.75	—	—	—	×
* 31	0.05	0.10	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.87	6000	3.8	3.0×10 ¹¹	×
32	0.05	0.125	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.83	8200	1.2	3.2×10 ¹¹	○
33	0.05	0.175	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.88	10800	0.7	2.8×10 ¹¹	○
34	0.05	0.20	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.87	9300	0.5	3.2×10 ¹¹	○
* 35	0.05	0.225	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.85	7600	0.3	2.9×10 ¹¹	×
* 36	0	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.85	12700	3.7	<1.0×10 ⁹	×
37	0.01	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1200	5.83	12600	2.8	1.0×10 ¹¹	○
38	0.03	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1250	5.82	12000	1.2	2.6×10 ¹¹	○
39	0.10	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1300	5.79	8700	0.9	4.7×10 ¹¹	○
* 40	0.12	0.15	1.02	0.5	0.1	0.2	1.0	80	20	1300	5.77	6800	0.8	5.5×10 ¹¹	×

* 印は本発明の範囲外である。

【0055】試料番号36～40で、複合酸化物のx値による範囲の作用が理解できる。

【0056】試料番号36に示すようにxが「0」の場合には、誘電損失tan δが3.7%となってしまう、さらに、絶縁抵抗値IRが1×10⁹未満となってしまう。また、試料番号40のようにxの値が0.1を越えると、誘電率εが6800と8000を大きく下回ってしまう。

【0057】このことから、xの値は、0.01≤x≤0.10の望ましい。他の試料については、その中心的

な値であるx=0.05を用いる。

【0058】試料番号31～35で、y値による範囲の作用が理解できる。

【0059】試料番号31に示すようにyの値が0.01の場合、誘電損失tan δが3.8%となってしまう、同時に誘電率εが6000程度しか得られない。また、試料番号35のように、yの値が0.225の場合には、誘電率εが7600と8000を下回ってしまう。

【0060】このことから、yの値は、0.125≤y≤0.200の範囲が望ましい。他の試料については、

その中心的な値である $y=0.15$ を用いる。

【0061】 試料番号26~30で、基本成分の m の値による範囲の作用が理解できる。

【0062】 試料番号26に示すように m の値が0.99の場合、誘電損失 $\tan \delta$ が3.5%となってしまう、同時に絶縁抵抗値 IR が $1 \times 10^9 \Omega$ となってしまう。また、試料番号30のように、 m が1.04の場合には、根本的に1300で焼成しても磁器密度が充分な値 (5.7 g/cm^3) を得られず、その他の特性の評価の対象とは成りえない。

【0063】 このことから、 m の値は、 $1.00 \leq m \leq 1.03$ の範囲が望ましい。他の試料については、その中心的な値である $m=1.02$ を用いる。

【0064】 次に、添加成分 Nd_2O_3 の複合酸化物に対するモル比率について、試料番号20~25でその作用が理解できる。

【0065】 試料番号20で Nd_2O_3 添加量が0.05モル%では、誘電損失 $\tan \delta$ が3.5%と大きくなり、同時に誘電率 ϵ が5800となってしまう。また、試料番号25で Nd_2O_3 添加量が2.0モル%では、磁器密度が充分な値 (5.7 g/cm^3) を得られない。

【0066】 尚、試料番号21で Nd_2O_3 添加量が0.1モル%では、誘電損失 $\tan \delta$ 及び誘電率 ϵ の改善がみられ、安定した特性を示す誘電体磁器組成物と言える。また、試料番号24で Nd_2O_3 添加量が1.0モル%では、磁器密度が 5.87 g/cm^3 となり、安定した特性を示す誘電体磁器組成物と言える。

【0067】 このことから、 Nd_2O_3 添加量は、基本組成100モル%に対して、0.1~1.0モル%の範囲で添加することが望ましい。

【0068】 添加成分 MgO の複合酸化物に対するモル比率について、試料番号16~19でその作用が理解できる。

【0069】 試料番号16で MgO 添加量が0では、絶縁抵抗値 IR が $10^{11} \Omega$ を下回り、また、試料番号19で MgO 添加量が1.0モル%では、誘電率 ϵ が6800となってしまう。

【0070】 尚、試料番号17、18で MgO 添加量が0.1~0.05モル%では、絶縁抵抗値 IR 及び誘電率 ϵ の改善がみられ、安定した特性を示す誘電体磁器組成物と言える。

【0071】 次に、ガラス成分を構成する SiO_2 と Li_2O のモル%について、試料番号4、8~11でその作用が理解できる。尚、ガラス成分は、複合酸化物に上記添加成分を添加した基本成分100重量%に対して、添加するものである。

【0072】 試料番号8で SiO_2 が20モル% (Li_2O が80モル%) では、誘電率 ϵ が4700と800

0を大きく下回り、また、試料番号11で SiO_2 が90モル% (Li_2O が30モル%) では、磁器密度が充分な値 (5.7 g/cm^3) を得られない。

【0073】 従って、ガラス成分は、試料番号4、9、10から、 SiO_2 は30~80モル%、 Li_2O 20~70モル%とすることが重要である。

【0074】 尚、ガラスの成分としては、その他の試料については、 SiO_2 を80モル%、 Li_2O を20モル%とした試料を用いる。

10 【0075】 次に、基本成分に対して添加する上述のガラス成分は、試料番号1~7によって理解で、その作用が理解できる。

【0076】 試料番号1でガラス成分に対して全く添加していない場合には、焼成温度1300でも磁器密度が充分な値 (5.7 g/cm^3) を得られず、その他特性の評価の対象にはならず、試料番号7でガラス成分を基本成分に対して5.0重量%添加した場合でも、焼成温度1300でも磁器密度が充分な値 (5.7 g/cm^3) を得られない。尚、試料番号2~6のように、その添加量が0.2~3.0重量%と制御することによって、磁器密度の改善が図れ、その他の特性も安定するものとなる。

【0077】 最後に、添加成分 MnO_2 の重量%について、試料番号12~15でその作用が理解できる。

【0078】 試料番号12で MnO_2 添加量が0では、焼成温度1300でも磁器密度が充分な値 (5.7 g/cm^3) を得られない。また、試料番号15で0.4重量%添加すると、誘電率 ϵ が4800と8000を大きく下回ってしまう。

30 【0079】 以上のように、の実施例から、内部電極に Ni 等の卑金属材料を用いる場合には、卑金属材料の金属粒子の凝集反応を抑えるために、1250℃以下で焼成でき、しかも、金属粒子の磁器への拡散反応を防止するために、磁器密度を 5.7 g/cm^3 となり、しかも、誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ 、絶縁抵抗値 IR も優れた誘電体磁器組成物とするためには、上述のように、基本成分の x 、 y 、 m 、 Nd_2O_3 、 MgO のモル%、ガラス成分の SiO_2 、 Li_2O のモル%、そのガラス成分の重量%、さらに、 MnO_2 の重量%を厳密に制御して達成されることになる。

40 【0080】

【発明の効果】 以上のように、本発明の誘電体磁器組成物によれば、酸素分圧 $3 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ という還元性雰囲気中で1150~1250℃で焼成しても、高い誘電率、高い絶縁抵抗値 IR 、誘電損失 $\tan \delta$ の小さい磁器が得られるため、内部に Ni などの卑金属材料を用いることができ、これによって、低コストの積層磁器コンデンサが達成されることになる。